ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

TRINITRODIMETHYLHYDROCHINONS

UND DES

PARADIAMIDODIMETHYLHYDROCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

LUDWIG KURTENACKER

AUS HADAMAR (HESSEN-NASSAU).

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1891.

ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

TRINITRODIMETHYLHYDROCHINONS

UND DES

PARADIAMIDODIMETHYLHYDROCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

LUDWIG KURTENACKER

AUS HADAMAR (HESSEN-NASSAU).

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0064

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1890 und des Wintersemesters 1890/91 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof Piccard für sein Interesse an der Arbeit, Herrn Prof. Nietzki für den bewährten Rat, den er mir während meines Studiums stets zu Teil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das Trinitrodimethylhydrochinon wurde zuerst von J. Habermann (Berichte XI, 1038) nach zwei Methoden dargestellt. Zu einer Lösung von Dimethylhydrochinon in Eisessig wurde nach und nach ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure eingetragen oder nach der anderen Methode wurde Dinitrodimethylhydrochinon in Eisessig gelöst, mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure versetzt und hierzu das gleiche Volumen konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise unter Kühlung hinzugefügt.

Ich stellte mir den Trinitrokörper dar, indem ich gut getrocknetes Dinitrodimethylhydrochinon in kleinen Portionen in destillierte Salpetersäure eintrug und diese Operation in einem Kältegemische vornahm.

In einer Abhandlung über Chinone und Hydrochinone (Annalen 215, 153) beschreibt R. Nietzki ein interessantes Verhalten des Trinitrodiaethylhydrochinons gegen Ammoniak und aromatische Amine. Beim Erhitzen des Trinitrokörpers mit alkoholischem Ammoniak unter Druck erhielt dieser Forscher einen schön roten Körper. Es lag die Vermutung nahe, dass hier eine ähnliche Reaktion stattgefunden habe, wie sie Salkowski (Berichte IV, 873) wiederholt bei Behandlung nitrierter Phenolaether mit alkoholischem Ammoniak beobachtet hat. In diesen Fällen wurden die alkoholsubstituierten Hydroxyle gegen Amidogruppen ausgetauscht und es wäre bei obiger Reaktion zu erwarten gewesen, dass der von R. Nietzki erhaltene Körper ein Trinitrophenylendiamin sei. Die Analyse zeigte jedoch, dass die Reaktion nur teilweise in diesem Sinne verlaufen war. Nur die eine Aethoxylgruppe war durch den Ammoniakrest ersetzt, gleichzeitig war aber auch eine Nitrogruppe gegen einen solchen

ausgetauscht worden. Einen solchen Austausch der Nitrogruppen hat Laubenheimer (Berichte VII, 1600; VIII, 1621; IX, 1826) beim Dinitrochlorbenzol, sowie bei verschiedenen anderen Dinitroverbindungen, denen sämtlich die Orthostellung zukommt, beobachtet.

Bei Einwirkung aromatischer Amine, z. B. Anilin auf Trinitrodiaethylhydrochinon, konstatierte R. Nietzki jedoch eine wesentlich verschiedene Umsetzung. Es wurde hier nur die Nitrogruppe gegen einen Anilinrest ausgetauscht, während die Aethoxylgruppen unangegriffen blieben.

Ich suchte nun diese Reaktionen auch auf das Trinitrodimethylhydrochinon auszudehnen, gleichzeitig auch noch einige weitere Derivate dieses Körpers darzustellen, um mit Hilfe dieser die Konstitutionen der entstandenen Körper etwas klarer zu legen.

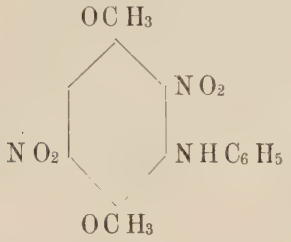
Im Anschluss an eine Arbeit von R. Nietzki und F. Rechberg (Berichte XXIII, Heft 8) habe ich noch eine weitere Anzahl von Derivaten des Paradiamidodimethylhydrochinons beschrieben. Die beiden Forscher gingen in der angeführten Arbeit vom Dinitrodiaethylhydrochinon aus, von welchem bereits früher von R. Nietzki (Annalen 215, 150) nachgewiesen war, dass der scheinbar einheitliche Körper ein Gemenge zweier Isomeren war. Auf dieselbe Weise zeigte sich nun, dass das von Habermann zuerst dargestellte und für einheitlich gehaltene Dinitrodimethylhydrochinon, wie von den oben angegebenen Forschern nachgewiesen wurde, ebenfalls aus einem Gemenge zweier Isomeren besteht. Durch partielle Krystallisation aus Essigäther wurden in derselben Weise wie beim Dinitrodiaethylhydrochinon zwei Nitrokörper erhalten, welche sich in der Folge als Ortho- und Paraverbindungen erwiesen.

Durch Reduktion der Paraverbindung und Oxydation des erhaltenen Diamins mit Eisenchlorid erhielten die beiden Forscher das Dimethyldioxychinon. Die Derivate des Diamidodimethylhydrochinons wurden nun nicht in der ausführlichen Weise beschrieben, wie dies vom Diamidodiaethylhydrochinon der Fall war und versuchte ich deshalb auch den Dimethylaether etwas ausführlicher zu behandeln, besonders noch, weil ich hoffte, auf diesem Wege zu höher substituierten Benzolderivaten zu gelangen.

I. Teil.

Trinitrodimethylhydrochinon und Anilin.

Dimethoxyldinitrodiphenylamin.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 7 gr des Trinitrokörpers mit 3 gr Anilin versetzt und das Gemisch mit Alkohol verdünnt. Nachdem die Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt war, — wobei sich dieselbe stark dunkel färbte — krystallisierte beim Erkalten der neue Körper in prachtvollen, rotgelben, sehr langen Nadeln, welche einen starken Glanz zeigen.

Der Körper wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und der Analyse unterworfen, welche zur Formel $C_{14} H_{13} N_3 O_6 = 319$ führte.

I. 0,2650 gr Substanz gaben 0,5102 gr Kohlensäure und 0,1022 gr Wasser.

II. 0,2284 gr Substanz gaben 27 ccm Stickstoff bei 170 und 729 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 52,66 %	52,50 %	—
H = 4,08 %	4,28 %	—
N = 13,17 %	—	13,26 %
O = 30,09 %	—	—
100,00 %		

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 139°.

Dinitrodiamidoanisol.

Wie oben angedeutet, stellte R. Nietzki (Annalen 215, 153) ein Dinitrodiamidophenetol dar durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trinitrodiaethylhydrochinon. Auch das Trinitrodimethylhydrochinon reagiert analog.

Zur Darstellung des Dinitrodiamidoanisols wurde der fein gepulverte Trinitrokörper mit dem mehrfachen Volumen alkoholischem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre 3—4 Stunden auf 110—120° erhitzt.

Man muss dafür Sorge tragen, dass die Temperatur nicht erheblich über 120° steigt, da das Produkt in diesem Falle nicht rein ausfällt.

Nach beendigter Reaktion ist das Digestionsrohr mit prachtvoll roten Krystallblättchen angefüllt.

Der entstandene Körper ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol, nur in siedendem Eisessig löst er sich bei einem grossen Überschuss des Lösungsmittels und krystallisiert hieraus bei langsamem Erkalten in dunkelroten Blättchen, welche einen schönen Blauschimmer zeigen, während bei schnellem Abkühlen sich hochrote Krystalle abscheiden.

Die Ansicht, dass zwei verschiedene Körper vorlägen, wurde durch die Thatsache widerlegt, dass beide den gleichen Schmelzpunkt hatten und ausserdem der rote Körper durch langsames Abkühlen nach dem Auflösen die dunkle Färbung annahm.

Der Körper wurde zweimal aus kochendem Eisessig umkrystallisiert und der Analyse unterworfen, welche die Formel $C_7 H_8 N_4 O_5 = 228$ ergab.

I. 0,2527 gr Substanz gaben 0,3446 gr Kohlensäure und 0,0936 gr Wasser.

II. 0,1746 gr Substanz gaben 0,2394 gr Kohlensäure und 0,0614 gr Wasser.

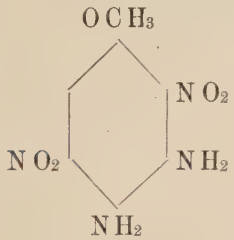
III. 0,2342 gr Substanz gaben 0,3170 gr Kohlensäure und 0,0614 gr Wasser.

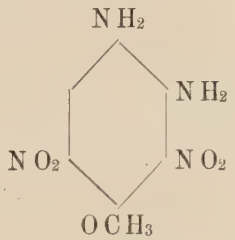
IV. 0,1313 gr Substanz gaben 29,6 ccm Stickstoff bei 22° und 730 mm Barometerdruck.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 36,84 %	37,38 %	37,39 %	36,91 %	—
H = 3,51 %	4,12 %	3,91 %	3,80 %	—
N = 24,56 %	—	—	—	24,84 %
O = 35,09 %	—	—	—	—
100,00 %				

Die etwas zu hoch gefundenen Zahlen der ersten und zweiten Bestimmung rührten von Eisessig her, der bei 100° nicht ganz entweicht. Für die dritte Bestimmung wurde bei 130° getrocknete Substanz angewandt.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 250°. Aus seiner Entstehung sowie seiner später zu beschreibenden Zersetzung geht hervor, dass der neue Körper ein Dinitrodiamidoanisol ist und mithin eine Nitro- und Methoxylgruppe gegen zwei Amidogruppen ausgetauscht sind. Es lassen sich nach dieser Hinsicht zwei Konstitutionsformeln aufstellen:





Auf Grund später zu beschreibender Reaktionen kommt dem Körper die erste obiger Formeln zu.

Kocht man das Dinitrodiamidoanisol längere Zeit mit Eisessig und essigsaurem Natron, so geht es allmählich in Lösung und nach dem Verdünnen mit Wasser fällt ein Produkt in weissen Nadeln aus, welches jedoch in keinem Verhältnis zur angewandten Menge genügende Ausbeuten ergab. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 290°. Durch Kalilauge wird er zum ursprünglichen Körper verseift.

Dinitrodioxyanisol.

Auch gegen Alkalien zeigt das Dinitrodiamidoanisol ein gleiches Verhalten, wie dies vom Dinitrodiamidophenetol bereits von R. Nietzki beschrieben wurde.

Kocht man den Körper, so geht er unter starker Ammoniakentwicklung in Lösung. Man kocht so lange, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr bemerkbar ist. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung das betreffende Alkalisalz in braunen kugeligen Aggregaten ab. Durch verdünnte Säuren wird aus der Lösung der Salze eine hellgelbe Substanz von ausgesprochenem Säurecharakter gefällt. Dieselbe wird am besten aus Wasser, welches mit etwas Alkohol versetzt ist, umkrystallisiert; man erhält so glänzende goldgelbe Blättchen, welche bei 130° schmelzen.

Mit Alkalien bildet der Körper leichtlösliche, mit Erdalkalien und Schwermetallen schwerlösliche Salze.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Formel $C_7 H_6 N_2 O_7 = 230$.

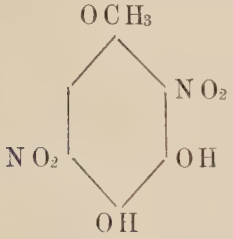
I. 0,2206 gr Substanz gaben 0,2940 gr Kohlensäure und 0,0580 gr Wasser.

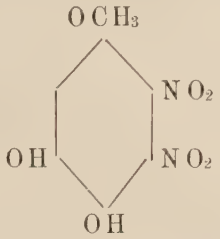
II. 0,1760 gr Substanz gaben bei 16,5° und 736 mm Barometerdruck 18,9 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 36,52 %	36,34 %	—
H = 2,61 %	2,92 %	—
N = 48,70 %	—	12,30 %
O = 12,17 %	—	—
100,00 %		

Ich versuchte nun die Stellung der Nitro- und Hydroxylgruppen in diesem Körper nachzuweisen. Da nach später zu führendem Beweise diesen vier Gruppen benachbarte Stellung zukommt, so liegen nur zwei mögliche Konstitutionsformeln vor, vorausgesetzt, dass auch hier die Regel Geltung hat, dass

obige Reaktion nur solchen Verbindungen zukommt, bei denen die betreffenden Gruppen in Orthostellung sich befinden.





Ich hoffte nun durch die Azinreaktionen ein Mittel an der Hand zu haben, näheren Aufschluss über die Konstitution obiger Verbindung zu bekommen.

Zu diesem Zwecke reduzierte ich das Dinitrodioxyanisol mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, welche Operation sehr glatt vor sich geht. Aus der durch Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung gelang es mir jedoch nicht, ein salzsaures oder schwefelsaures Salz zu erhalten. Die stark eingeengte Flüssigkeit versetzte ich nun mit den verschiedensten Orthodiketonen, ohne ein Chinoxalin zu bekommen.

Aus diesem Verhalten lässt sich wohl der Schluss ziehen, dass dem Dinitrodioxyanisol die erste obiger Konstitutionsformeln zukommt.

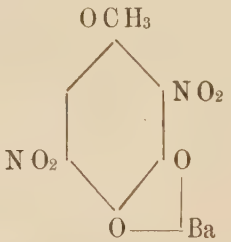
Bariumsalz.

Wie bereits erwähnt, bildet das Dinitrodioxyanisol als starke zweibasische Säure leicht Salze.

Gibt man zur Lösung des Kalisalzes Chlorbarium, so fällt das Bariumsalz in rotgelben glänzenden Blättchen aus, welche zur Reinigung mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden.

Die Stärke der Säure charakterisiert sich durch das Verhalten, sogar in freiem Zustande aus dem Chlorbarium die Salzsäure auszutreiben und das Salz zu bilden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Formel $C_7 H_4 N_2 O_7 Ba = 365$.



I. 0,3621 gr Substanz gaben 0,2350 gr schwefelsauren Baryt.
II. 0,2232 gr Substanz gaben 0,1428 gr schwefelsauren Baryt.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Ba = 37,53 %	38,16 %	37,62 %

Tetramidoanisol.

Durch Reduktion des Dinitrodiamidoanisols gelangte ich zum Tetramidoanisol. Die Reaktion gelingt am besten auf folgende Weise:

Das nicht umkrystallisierte Produkt wird mit heissem Wasser angeschlemmt und in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, das am besten in einem Kolben in siedendem Bade erhitzt ist, in kleinen Portionen eingetragen. Bei zu schnellem Eintragen der Substanz ballt sich dieselbe leicht zusammen und lässt sich dann schwierig reduzieren.

Aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten und eingeengten Lösung gelang es mir nicht, durch Einleiten von Salzsäuregas das betreffende Salz zu erhalten. Ein weiteres Eindampfen der Lösung selbst im Kohlensäure- oder Schwefelwasserstoffstrome bewirkte Verschmierung. Es gelang mir jedoch ein schwefelsaures Salz zu erhalten, indem ich direkt zur Reduktionsflüssigkeit etwas konzentrierte Schwefelsäure und dann Alkohol im Überschuss zufügte. Man erhält so perlmutterglänzende Blättchen, die sich sehr gut in heissem Wasser lösen. Es ist jedoch schwierig, dieselben ganz zinnfrei zu erhalten und musste der Körper, bevor er analysenrein war, sehr oft umkrystallisiert werden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab die Formel: $C_6 H(NH_2)_4 OCH_3 + 1^1/_2 H_2 SO_4$

I. 0,1804 gr Substanz gaben 0,1746 gr Kohlensäure und 0,0854 gr Wasser.

II. 0,1146 gr Substanz gaben bei 14° und 745 mm Barometerdruck 17,6 ccm Stickstoff

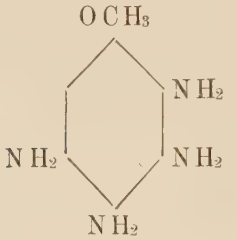
III. 0,2252 gr Substanz gaben 0,2462 gr schwefelsauren Baryt.

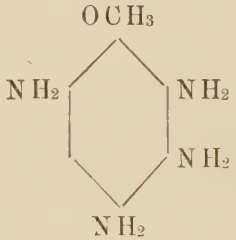
IV. 0,2560 gr Substanz gaben 0,2840 gr schwefelsauren Baryt

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 26,67 %	26,39 %	—	—	—
H = 4,76 %	5,26 %	—	—	—
N = 17,78 %	—	17,73 %	—	—
O = 5,08 %	—	—	—	—
H_2SO_4 = 46,67 %	—	—	45,98 %	46,51 %

Das Tetramidoanisolsulfat ist verhältnismässig sehr beständig, bei längerem Liegen an der Luft bräunt es sich. Die freie Base oxydiert sich sofort. Mit Pikrinsäure entsteht ein schwerlösliches Pikrat, welches wegen dieser Eigenschaft nicht in der für eine Analyse genügenden Reinheit erhalten werden konnte; durch Platinchorid tritt Oxydation ein. Der Schmelzpunkt des schwefelsauren Salzes liegt bei 212°.

Auf Grund später zu beschreibender Reaktion kommt dem Körper von den zwei möglichen Konstitutionsformeln





die erste zu.

Einwirkung einiger Diketone auf Tetramidoanisol.

Um den Stellungsnachweis für das eben beschriebene Tetramidoanisol zu liefern, versuchte ich diese Aufgabe mit Hilfe der Hinsberg'schen Chinoxalinreaktion zu lösen, da in dem Körper mindestens zwei Amidogruppen in Orthostellung sich befinden müssen.

Zu diesem Zwecke wurden 5 gr schwefelsaures Tetramidoanisol, in heissem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge essigsauren Natrons versetzt und hierzu ein Überschuss von Benzil, in Alkohol gelöst, zugegeben. Sofort schied sich ein dicker Brei gelbroter Nadeln aus. Zur vollständigen Zersetzung wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und der abfiltrierte Niederschlag mit heissem Alkohol ausgewaschen.

Bei längerem Kochen mit Eisessig löst sich der Niederschlag auf und nimmt dann eine rein gelbe Farbe an. Auf diese Weise mehrmals aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, wurde der Körper der Analyse unterworfen, welche zur Formel $C_{35}\,H_{24}\,N_4\,O = 516$ führte.

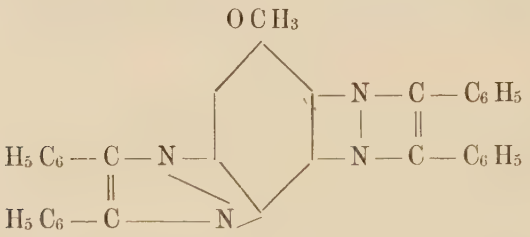
I. 0,2170 gr Substanz gaben 0,6464 gr Kohlensäure und 0,0954 H_2O.

II. 0,1862 gr Substanz gaben 0,5539 gr Kohlensäure und 0,0824 gr Wasser.

III. 0,1474 gr Substanz gaben 14,2 ccm Stickstoff bei 17° und 733 mm Barometerdruck.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 81,40 %	81,23 %	81,12 %	—
H = 4,65 %	4,88 %	4,92 %	—
N = 10,85 %	—	—	10,99 %
O = 3,10 %	—	—	—
100,00 %			

Obige Formel entspricht einem Dichinoxalin und somit ist die Konstitution des Tetramidoanisols als benachbartes erwiesen. Da für dasselbe wie angegeben zwei Konstitutionsformeln möglich sind, der Körper aber ein Dichinoxalin bildet,



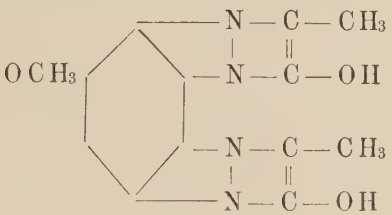
so müssen die vier Amidogruppen in diesem Falle die benachbarte Stellung einnehmen. Hiermit ist auch die Konstitution des im Anfange der Arbeit beschriebenen Dinitrodiamidoanisols bewiesen.

Das Tetraphenylanisoldichinoxalin löst sich in reinem Zustande nur schwierig in siedendem Eisessig und wird von Alkohol selbst beim Kochen nur spurenweise aufgenommen.

Schwefelsäure löst den Körper mit tiefroter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser durch Orange in Gelb übergeht, wobei die Verbindung wieder unverändert abgeschieden wird. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 242°.

Ich möchte noch bemerken, dass es mir nicht gelang, ein einseitiges Chinoxalin zu erhalten. Es steht dieses Verhalten im Einklang mit den Beobachtungen von R. Nietzki und L. Schmidt (Berl. Berichte XXII, 1650) sowie R. Nietzki und R. Roesel, indem diese Forscher aus dem benachbarten Tetramidobenzol beziehungsweise Tetramidotoluol stets das Dichinoxalin erhielten.

Brenztraubensäure und Tetramidoanisol.



Brenztraubensäure tritt bekanntlich als Ketonsäure ziemlich leicht mit Orthodiaminen zusammen unter Bildung azinartiger Verbindungen.

Mit Tetramidoanisol reagiert sie unter Bildung eines Dichinoxalins. Zur Darstellung wurden 5 gr Tetramidoanisolsulfat in heissem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge essigsauren Natrons versetzt und ein Überschuss von Brenztraubensäure zugegeben. Sofort schied sich ein orangegelber, flockiger Niederschlag in reichlicher Menge aus. Nach dem Abfiltrieren wurde derselbe gut mit heissem Wasser ausgewaschen. Der entstandene Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln nahezu unlöslich, dagegen löst er sich vermöge seiner beiden freien Hydroxyle mit grosser Leichtigkeit in verdünnter Alkalilauge, und auf Zusatz von Säuren zur Lösung dieser Salze fällt das freie Chinoxalin als gelber, sehr voluminöser Niederschlag wieder aus. Auf diese Weise mehrmals gereinigt, wurde der bei 100° getrocknete Körper der Analyse unterworfen, welche die Formel $C_{13}H_{12}N_4O_3 = 272$ bestätigte.

I. 0,2310 gr Substanz gaben 0,4877 gr Kohlensäure und 0,0987 gr Wasser.

II. 0,1482 gr Substanz gaben bei 17° und 735 mm Barometerdruck 27 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 57,35 %	57,57 %	—
H = 4,41 %	4,75 %	—
N = 20,59 %	—	20,83 %
O = 17,65 %	—	—
100,00 %		

Beim Erhitzen sublimiert der Körper unter teilweiser Zersetzung und Bildung eines gelben Anfluges. Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe, die beim Verdünnen sich nicht ändert. Beim Trocknen färbt sich die Substanz braun. Fügt man zur Lösung eines Alkalisalzes diejenige eines Kalk- oder Barytsalzes, so fällt das Kalk- beziehungsweise Barytsalz der Verbindung in Gestalt eines krystallinischen Niederschlags von gelber Farbe aus, der in Wasser, selbst heissem, nahezu unlöslich ist.

Auch durch Einwirkung von Krokonsäure auf Tetramidoanisol, wobei sich das Chinoxalin als schwarzes Pulver absetzte, sowie Phenanthrenchinon, in welchem Falle schön grüne Nadeln entstanden, bilden sich Chinoxaline. Dieselben zeichnen sich jedoch durch gänzliche Unlöslichkeit aus und konnten deshalb nicht zur Analyse verwandt werden.

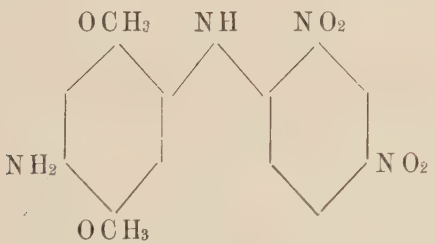
II. Teil.

Paradiamidodimethylhydrochinon und Dinitrochlorbenzol.

Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Paradiamidodimethylhydrochinon musste voraussichtlich analoge Reaktion wie mit dem homologen Aethyläther eintreten.

Löst man unter Zusatz der berechneten Menge essigsauren Natrons das salzsaure Salz des Diamins in einem grossen Überschuss kochenden Alkohols und gibt die berechnete Menge Dinitrochlorbenzol, ebenfalls in Alkohol gelöst, zu, so färbt sich die Flüssigkeit schwarz und beim Erkalten der Lösung scheiden sich braune verfilzte Nadeln aus, welche nach dem Abfiltrieren gut mit Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen wurden.

Der Körper wurde zweimal aus Alkokol umkrystallisiert und der Analyse unterworfen, welche die angenommene Formel, nach welcher derselbe ein Dimethoxylamidodinitrodiphenylamin ist, bestätigte:



$= C_{14} H_{14} N_4 O_6 = 334.$

I. 0,1809 gr Substanz gaben 0,3350 gr Kohlensäure und 0,0721 gr Wasser.

II. 0,1360 gr Substanz gaben bei 736 mm Barometerdruck und 16° 20,2 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 50,30 %	50,50 %	—
H = 4,19 %	4,43 %	—
N = 16,77 %	—	16,99 %
O = 28,74 %	—	—
100,00 %		

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 185°.

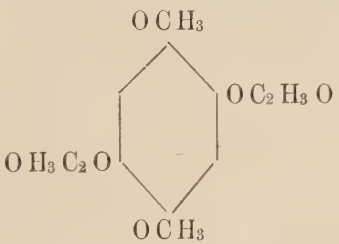
Essigsäureanhydrid und Dimethyltetraoxybenzol.

Diacetyldimethyltetraoxybenzol.

R. Nietzki und F. Rechberg (Berichte XXIII, Heft 8) stellten durch Reduktion des Dimethyldioxychinons mittels Zinnchlorür und Salzsäure das Dimethyltetraoxybenzol dar. Ich versuchte nun die beiden freien Hydroxylwasserstoffe zu acetylieren.

Dimethyltetraoxybenzol wurde mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem essigsaurem Natron kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendigter Reaktion fiel auf Zusatz von Wasser das Acetylderivat in weissen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man dasselbe in Gestalt weisser glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 183°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Annahme, dass zwei Acetylgruppen eingetreten waren =



$= C_{12} H_{14} O_6 = 254.$

I. 0,1735 gr Substanz gaben 0,3600 gr Kohlensäure und 0,0931 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden: I.
C = 56,69 %	56,58 %
H = 5,51 %	5,96 %
O = 37,80 %	—
100,00 %	

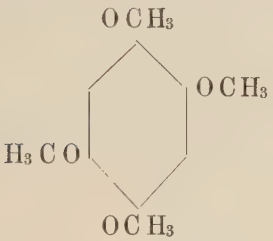
Durch Kalilauge wird der Körper unter Rückbildung von Dimethyltetraoxybenzol verseift.

Ich stellte das Diacetyldimethyltetraoxybenzol hauptsächlich deshalb dar, weil ich hoffte, mit Hilfe desselben zu höher substituierten Benzolderivaten zu gelangen.

Zu diesem Zwecke versuchte ich dasselbe zu nitrieren. Eine Probe wurde in konzentrierte Salpetersäure eingetragen und nachdem sie gelöst war, wurde mit Wasser verdünnt. Leider zeigte sich, dass der ausgeschiedene Körper kein Nitroprodukt war. Es waren die beiden Acetylgruppen abgespalten worden und Oxydation zum Dimethyldioxychinon eingetreten.

Zugleich möchte ich an dieser Stelle einen Versuch anführen, durch welchen ich durch Nitrieren von Dimethyldioxychinon zu einem höher substituirten Benzolderivat zu gelangen hoffte. Jedoch waren die Resultate auch in dieser Richtung nicht günstig, da sich zeigte, dass beim Nitrieren Nitranilsäure gebildet wurde.

Tetramethyltetraoxybenzol.



Um zu diesem Körper zu gelangen, erhitzte ich Dimethyltetraoxybenzol mit der berechneten Menge Jodmethyl, Natriummethylat und dem mehrfachen Volumen Methylalkohol zwei bis drei Tage im geschlossenen Rohr in siedendem Bade.

Beim Eingiessen des Rohrinhaltes in Wasser scheidet sich der Tetramethyläther, da derselbe in kaltem Wasser unlöslich ist, vollständig ab, während die entstandenen Salze in Lösung gehen. Derselbe wurde abfiltriert und um unangegriffenes Dimethyltetraoxybenzol zu entfernen, mit verdünnter Kalilauge ausgewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in glänzenden Blättchen, welche, ohne zu schmelzen, sublimieren. Die Analyse bestätigte die angenommene Formel: $C_6 H_2 (O CH_3)_4 = 198$.

I. 0,0500 gr Substanz gaben 0,1104 gr Kohlensäure und 0,0344 gr Wasser.

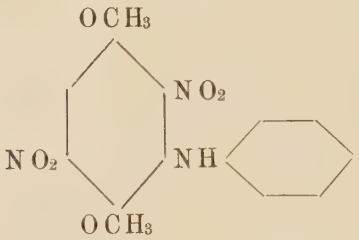
II. 0,1158 gr Substanz gaben 0,2560 gr Kohlensäure und 0,0780 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 60,61 %	60,29 %	60,21 %
H = 7,07 %	7,66 %	7,48 %
O = 32,32 %	—	—
100,00 %		

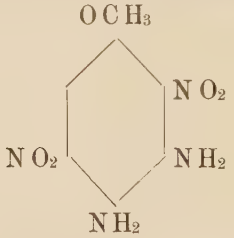
Da das Beschaffen dieses Körpers mit grossen Umständen verknüpft ist, so musste ich leider auf die Darstellung höherer Derivate verzichten.

Zusammenstellung der Resultate.

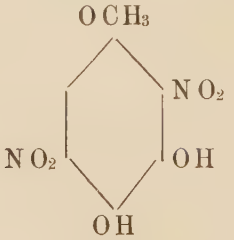
1. Durch Einwirkung von Anilin auf Trinitrodimethylhydrochinon entsteht Dimethoxyldinitrodyphenylamin von der Formel



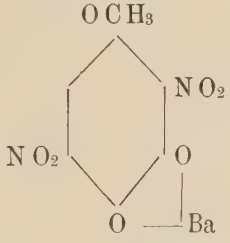
2. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trinitrodimethylhydrochinon entsteht Dinitrodiamidoanisol:



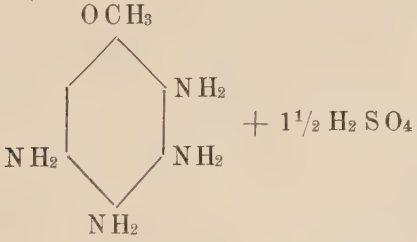
3. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natron auf Dinitrodiamidoanisol entsteht ein Acetylprodukt, durch Kalilauge leicht verseifbar.
4. Durch Kochen des Dinitrodiamidoanisols mit verdünnter Alkalilauge entsteht Dinitrodioxyanisol



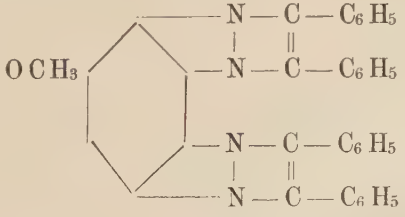
5. Durch Reduktion des vorhergehenden Körpers und Versetzen der Reduktionsflüssigkeit mit Orthodiketonen konnte kein Chinoxalin erhalten werden, welches Verhalten auf obige Konstitution schliessen lässt.
6. Durch Versetzen der Lösungen der Alkalisalze des Dinitrodioxyanisols mit Salzen der Alkalien entstehen schwer lösliche Salze; das Bariumsalz hat die Formel:



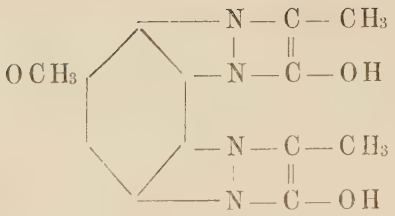
7. Durch Reduktion von Dinitrodioxyanisol entsteht Tetramidoanisol und zwar konnte nur das schwefelsaure Salz erhalten werden, welchem die Formel zukommt:



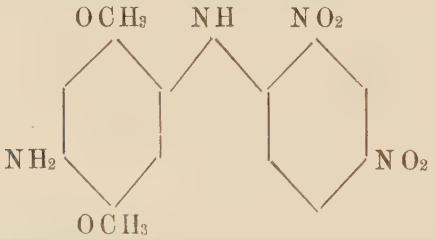
8. Mit Pikrinsäure bildet das Tetramidoanisol ein schwer lösliches Pikrat; durch Platinchlorid tritt Oxydation ein.
9. Durch Einwirkung von Benzil auf Tetramidoanisol entsteht ein Doppelazin von der Formel:



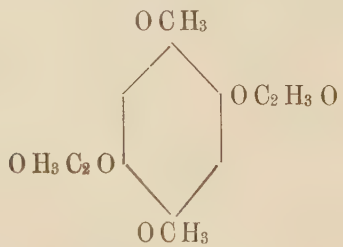
10. Ebenso reagiert Brenztraubensäure mit Tetramidoanisol unter Bildung eines Azins von der Formel



11. Auch mit Krokonsäure, Phenanthrenchinon reagiert Tetramidoanisol unter Bildung von Chinoxalinen; es konnten diese Körper jedoch wegen ihrer absoluten Unlöslichkeit nicht analysiert werden.
12. Durch die Bildung von Doppelazinen ist die Konstitution des Tetramidoanisols als benachbartes erwiesen; gleichzeitig kommt hierdurch auch die dem Dinitrodiamidoanisol gegebene Konstitutionsformel zur Geltung.
13. Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Paradiamidodimethylhydrochinon entsteht Dimethoxylamidodinitrodiphenylamin von der Formel:

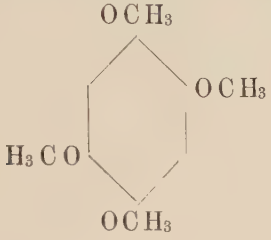


14. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf Dimethyltetraoxybenzol entsteht ein Acetylderivat von der Formel:



15. Versuche durch Nitrieren des Diacetyldimethyltetraoxybenzols zu einem Nitrokörper zu gelangen, schlugen fehl,

da sich bei dieser Operation die Acetylgruppen abspalteten und Dimethyldioxychinon bildete.

16. Auch Dimethyldioxychinon lässt sich nicht nitrieren, sondern zerfällt nach anderer Richtung.

17. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Dimethyltetraoxybenzol entsteht Tetramethyltetraoxybenzol.